# 坦持ロジウム触媒による一酸化炭素の水素化反応

**荒井, 弘通** 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

**広長, 啓** 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

**清山, 哲郎** 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

https://doi.org/10.15017/17567

出版情報:九州大学大学院総合理工学報告.5(1), pp.1-8, 1983-06-30.九州大学大学院総合理工学研 究科 バージョン:

権利関係:

## 担持ロジウム触媒による一酸化炭素の水素化反応

## 荒井弘通・広長 啓・清山哲郎 (昭和58年3月28日 受理)

## Hydrogenation of Carbon Monoxide over the Supported Rhodium Catalysts

## Hiromichi ARAI, Akira HIRONAGA and Tetsuro SEIYAMA

Hydrogenation of carbon monoxide has been studied at 250°C under 1 and 10 atm of pressure over rhodium catalysts supported on HY and NaY zeolite, silica, alumina, and titania. The characterization of these supported rhodium catalysts are done by XPS, IR, electron microscopy, and thermal desorption methods. The selectivity and the activity of the catalysts are strongly dependent on the nature of the support and on the state of the rhodium metal on the support surface. Hydrogenation of carbon monoxide at 250°C under 1 atm gives lower hydrocarbons and carbon dioxide. However, under 10 atm chain growth reaction proceeds with better selectivity for hydrocarbons of carbon atoms 2, 3, and 4, and moreover oxygenated compounds such as ethanol are also produced over Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-TiO<sub>2</sub>, and Rh-SiO<sub>2</sub> catalysts.

#### 要 約

NaY および HY 型ゼオライト, シリカ, アルミ ナ、チタニア担体に、ロジウムをイオン交換法もしく は含浸法で担持させ Rh-NaY, Rh-HY, Rh-SiO2, Rh-Al2O3, Rh-TiO2 触媒を調製し,一酸化炭素の水 素化反応を行なった. この5つの触媒を XPS, IR, 電子顕微鏡、昇温脱離法などでキャラクタリゼーショ ンを行ない、各触媒の性質と常圧および10気圧の反 応における活性選択性を検討した. XPS および IR 法の結果より HY, NaY, SiO2, Al2O3 担体上ではロ ジウムは1価で、HY 担体上のロジウムが最もカチオ ニックであった. TiO2 担体上では0価であった. 全 ての触媒とも常圧反応ではメタン主体の低級炭化水素 と二酸化炭素が生成したが、10気圧下での反応では連 鎖成長が進み、特に炭素数2から4までの炭化水素の 選択性が向上し、さらに Rh-Al2O3, Rh-TiO2, およ び Rh-SiO<sub>2</sub> 触媒はエタノールなどの含酸素化合物も

材料開発工学専攻 Department of Materials Science and Technology 生成した.

#### 1. 緒 言

担持金属触媒や複合金属酸化物触媒による一酸化炭 素の水素化反応により、パラフィン、オレフィン、芳 香族などの炭化水素およびアルコール、酢酸などの含 酸素化合物が生成する<sup>1)</sup>. 特定の生成物を高選択性で 合成させるために、種々の固体触媒が精力的に研究お よび開発されている. Fischer-Tropsch 反応用の鉄 もしくはコバルト触媒、メタン合成用のニッケル触 媒、メタノール合成用の ZnO-CuO, ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 CuO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などの複合酸化物触媒が広く実用的に使 われている. 触媒の種類および反応条件(温度、反応 圧、H<sub>2</sub>/CO 比、接触時間)により転化率と生成物分 布は大きく変わる<sup>2)</sup>. また担体により 金属の電子状態 および金属粒子の分散状態が影響を受け、触媒の性質 が変わり、反応活性および選択性が変化する.

著者らは Rh を NaY. HY 型ゼオライトにイオン 交換法で担持させた触媒、および  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ に含浸法で担持させた触媒を調製し、ロジウム金属の 電子状態を XPS 法で、金属の分散状態を超高圧電子 顕微鏡で,一酸化炭素の吸着状態とその挙動を赤外吸 収法で調べた.高圧流通式固定床反応装置を用いて一 酸化炭素の水素化反応を行ない,活性および生成物分 布に及ぼす担体の効果について詳しく検討した.

## 2. 実 験

## 2.1 触媒調製

NaY 型ゼオライト (SK-40) 合成中の未反応のア ルカリを, 数時間 煮沸, 洗浄を くり返して 除いたの ち, 0.1 mol/l の NaNO<sub>a</sub> 溶液中 80~90℃ で 2 時間 かきまぜ、濾過する. RhCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O から合成した [Rh (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>の水溶液を,上記 ゼオライトの80℃ の蒸留水中でかきまぜているところに滴下し、一昼夜 放置してイオン交換した.その後 110℃,2時間乾燥 後,300℃,4時間空気焼成した.10~20メッシュに 成型後, 400°C, 4時間水素還元して Rh(2.0 wt%)-NaY 型ゼオライト触媒の調製を行なった。担体とし て用いた H型ゼオライトは, NaY 型 ゼオライトを NaNO<sub>3</sub>水溶液によりイオン交換,洗浄し,さらに NH₄NO3 水溶液によるイオン交換と加熱操作(450℃, 5時間)を6回くり返して行ない調製した. こうして 得たH型ゼオライトを Rh-NaY 型ゼオライト触媒と 同様な方法で ロジウムイオン 交換し, Rh(2 wt%)-HY 型ゼオライト触媒を調製した. アルミナ担体はア ルミニウムイソプロポキシドを 100℃ で 加水分解し, 500℃, 5時間空気焼成して得た. シリカ担体はオル トケイ酸エチルを 99℃ で加水分解し, 500℃, 5時 間空気焼成して得た. チタニア担体は四塩化チタンを 20℃ で加水分解し, 450℃, 4時間 空気焼成して得 た、上記で得たアルミナ、シリカ、チタニアをそれぞ れロジウムが 2 wt% になるよう Rh(NO3)3 の水溶 液に 90℃, 2時間含浸させ, 乾燥後 300℃, 3時間空 気焼成した.10~20メッシュに成型後、4時間水素還 元し、Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-SiO<sub>2</sub>, Rh-TiO<sub>2</sub> 触媒を調製し た.

## 2.2 実験装置および操作

実験装置は高圧流通式固定床反応装置(Fig. 1) で、反応管は2重構造から成り、外側がステンレス管 で内側が長さ400mm,外径15mmのパイレックス 製ガラス管で、その中央部にはステンレス製の熱電対 保護管を有するものを用いた.高圧は反応管入口側の レギュレータと反応管出口後の背圧弁によって制御さ れる.反応管に触媒1~3gを充填し、触媒層の上下



Fig. 1 Diagram of the high pressure reactor system

> 1. 3-way ball valve, 2. pressure control valve, 3. flow controller, 4. check valve, 5. shut-off valve, 6. pressure gauge, 7. decarbonyl tube (active carbon), 8. relief valve, 9. evaportor, 10. pump (reciprocal piston pump), 11. reactor, 12. furnace, 13. filter, 14. back pressure control valve, 15. gas sampling valve, 16. water containing trap, 17. gas sampling, 18. soap film meter, 19. after-burner, 20. CO sensor, 21. thermocouple, G.C.: gas chromatography

には10メッシュの硬質ガラス球を充填した. 所定の 比率および流量の一酸化炭素,水素,アルゴン混合ガ スは,反応管上部に供給され,混合,予熱されて触媒 層に送られる.反応開始前に反応温度で水素のみを1 時間供給し,触媒の還元処理を行なった.反応後のガ スは背圧弁で常圧にした.背圧弁を出たガスは5℃ に冷却した水の中をバブルさせ,含酸素化合物を溶解 捕集後,ガス流量測定後排気した.ガスサンプリング は背圧弁のすぐ後に2つのサンプリングバルブをつ け,ガスクロマトグラフに連結させて行なった.

生成物の定量分析には水素炎型ガスクロマトグラフ (FID)及び熱伝導型ガスクロマトグラフ (TCD)を 用い, Table 1 に示すようなカラムを使用した.

2.3 物性測定

赤外吸収法に用いた試料の作製は、アルミナ乳鉢で 200 メ ッ シ ュ 以下に粉砕した触媒を 25 mg 秤量し, KBr 錠剤成型器で 1t/cm<sup>2</sup> で圧縮成型して行ない, 20 mmø, 厚さ 0.05 mm のディスク状 試料を得た.

Table 1Gas chromatography	; columns :	and their	analytical	condition
---------------------------	-------------	-----------	------------	-----------

	Column			
Column	Length (m)	Temperature (°C)	Carrier gas	Compounds
Sebaconitrile Active alumina SE-30 PEG-400 Molecular sieve Silica gel	10 3 3 2 2 2 2	40 40 70→180(5°C/min) 65 55 55	$\begin{array}{c} N_2\\ N_2\\ N_2\\ N_2\\ He\\ He\end{array}$	$\begin{array}{c} C_1 \sim C_5\\ C_2H_4, C_2H_6\\ C_6 \sim C_{20}\\ Oxygenated Compounds\\ CO, Ar\\ CO_2 \end{array}$

この試料を真空系に接続した赤外吸収用セルに入れ, 400°C 加熱排気後,一酸化炭素約20 Torr を導入し, 日本分光製 IRA-1 型で 4000~650 cm<sup>-1</sup> の範囲で測 定した. 吸着後の各操作は従来と同じ方法で行なっ た.

XPS 法は,九州大学中央分析センターの VG 社製 ESCA-3MK II装置で測定した.

超高圧電子顕微鏡は九州大学超高圧電子顕微鏡室の 日本電子製 JEM-1000 型を使用し,加速電圧 1000 kV,倍率10万倍,露出時間約5秒で写真撮影し,3 倍に引き伸ばして焼きつけ,30万倍の写真を得た.

#### 結果及び考察

#### 3.1 触媒のキャラクタリゼーション

電子顕微鏡写真の結果を調べると、Rh-NaY 触媒 では 20~40Å のロジウム金属粒子がゼオライト上に 分布し、一方 Rh-HY 触媒では ロジウム金属粒子は 全く観測されない. これは超高圧電子顕微鏡の担持金 属粒子の検出限界が6Å なので, Rh-HY 触媒では6 A 以下のロジウム金属粒子が HY 担体上に 高分散し ていると見られる. 一方 Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では 7~30 A, Rh-SiO<sub>2</sub> 触媒では 7~20 A で金属粒子のコント ラストが強く、粒子の厚みが大きいと考えられる.粒 子の大きさが小さいほどロジウムと担体との相互作用 は大きいので,担体からの影響は,Rh-HY 触媒の方が Rh-NaY 触媒より強いと推定できる. ロジウム上の 一酸化炭素の赤外吸収位置を Table 2 に示すが,吸 着種の吸収強度、昇温脱離、水素もしくは酸素との反 応性及び Table 2 のロジウム錯体との比較から Rh-NaY 触媒では 2102 cm<sup>-1</sup> と 2046 cm<sup>-1</sup>, 2091 cm<sup>-1</sup> と 2026 cm<sup>-1</sup> の 2 組の Twin 型吸着種に帰属され る. Rh-HY 触媒では 2113 cm と 2054 cm<sup>-1</sup> 及び 2054 cm<sup>-1</sup>の shoulder に 2060 cm<sup>-1</sup> の吸収帯が観

Table 2	CO stretching frequencies of line-
	ar and twin species on rhodium

Catalyst and Species	ν <sub>co</sub> (cm <sup>-</sup> asym	<sup>-1) a)</sup> sym	Refe- rence	
$Rh(I)(CO)_{2}$	2115 2105	2050 2035	3	
Rh(III)-CO <sup>b)</sup>	2172 and	2138	3	
[RhCl(CO),]	2105	2035	4	
	2089	2003		
[RhCl(CO),Cl,]	- 2106	2125	5	
Řh-NaY	2102	2046	this work	
	2091	2026		
Rh–HY	c)	2060(s	sh) <sup>d)</sup> this	
	2113	2054	work	
Rh-Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2086	2027	this work	
	2050 <sup>e)</sup>			
Rh-SiO <sub>2</sub>	2082	2026	this work	
-	2054 <sup>e)</sup>			
Rh-TiO <sub>2</sub>	2086	2030	this work	
-	2062	2000		

- a) asym: asymmetric vibration, sym: symmetric vibration
- b) This species can be assigned as twin species or two linear species, probably two linear species
- c) overlapped by the absorption band at  $2113\,cm^{-1}$
- d) shoulder peak
- e) linear species

測された. Rh-HY 触媒の場合もおそらく2組の Twin 型吸着種が現われ、2060 cm<sup>-1</sup> に対応する非対称伸縮振動は2113 cm<sup>-1</sup>の大きな吸収帯と重複し、 観測されないと思われる. Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では2086 と2027 cm<sup>-1</sup> に、Rh-SiO<sub>2</sub> 触媒では2086 と2026 cm<sup>-1</sup> に、Rh-TiO<sub>2</sub> 触媒では2086 と2030 cm<sup>-1</sup> に対 をなして吸収帯が現われるが、これらはTwin 型吸 着種に帰属される. Rh-HY, Rh-NaY, Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-SiO<sub>2</sub> 触媒上に吸着した一酸化炭素のTwin 型吸 着種は**Table 2** に示すように Primet らのロジウム カルボニル錯体の吸収スペクトルの結果と比較すると



Fig. 2 Infrared spectra of CO adsorbed on the supported rhodium catalysts a: Rh-NaY, b: Rh-HY, c: Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d: Rh-SiO<sub>2</sub>, e: Rh-TiO<sub>2</sub>

ロジウムは 3 価でなく 1 価であると 結論される<sup>3)</sup>. Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒には 2050 cm<sup>-1</sup> に, Rh-SiO<sub>2</sub> の触媒 には 2054 cm<sup>-1</sup> にそれぞれ Linear 型の吸着種が現 われた (**Fig. 2**).

一酸化炭素の吸着状態は、一酸化炭素 (ν<sub>co</sub>=2143 cm<sup>-1</sup>)の炭素の孤立電子対 (5σ軌道)から金属に電 子が供与され、一方金属側から一酸化炭素のπ軌道へ の逆供与 (back donation)が起こり、金属一炭素結 合が生じるとともに炭素一酸素結合が弱められる. Rh-HY 触媒の対称伸縮振動が他のロジウム触媒より 高波数側に観測されることは、Rh-HY 触媒のロジウ ムが最もカチオニックで逆供与は少なく、吸着一酸化 炭素の炭素一酸素結合が強いことを示唆している.ま た Rh-TiO<sub>2</sub> 触媒の CO 吸着種は幅広くしかも最も 低波数側に現われる. TiO<sub>2</sub> 担体のロジウムは1価よ り金属状態に近いものと考えられる.

XPS 法によりロジウムの 3d5/2 の束縛エネルギー を調べると、Rh--NaY 触媒では 308.2 eV, Rh-HY 触媒では 308.9 eV であった. Okamoto らは、ロジ ウム金属 307.2 eV, Rh(I) は 309.0~307.2 eV, Rh(Ⅲ)は 309.5 eV 以上と報告している<sup>®</sup>. したが って、 [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>のイオン交換法により 調製 した Rh-HY 及び Rh-NaY の両触媒とも,水素還 元によりロジウムは1価に還元されている. さらに Table 2 に示すように、両触媒上への一酸化炭素の吸 着状態における赤外吸収の結果とロジウムカルボニル 錯体などの赤外吸収の結果とを比較すると、やはりゼ オライト状の ロジウムは 3価でなく 1価の 状態に近 い. Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 触媒, Rh-SiO<sub>2</sub> 触媒におけるロジウム の 3d<sub>5/2</sub> の値はそれぞれ 308.6 及び 308.5 eV で、や はり Rh(I) であろう. 一方 Rh-TiO2 触媒の場合 は 307.6 eV で Rh(0) であると思われる.赤外吸収 で求めたロジウムの価数と XPS で得られた結果とは 全く一致していることが明らかになった.

## 3.2 一酸化炭素吸着種の挙動

Rh-HY, Rh-NaY, Rh-Al2O3, Rh-SiO2 及び Rh-TiO2 触媒を,一酸化炭素約 20 Torr の存在下,所定 の温度で30分加熱した後、赤外吸収スペクトルを室 温で測定した.各温度におけるその一酸化炭素吸着種 Ø 2054 cm<sup>-1</sup>(Rh−HY), 2026 cm<sup>-1</sup>(Rh−NaY), 2027 cm<sup>-1</sup>(Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 2026 cm<sup>-1</sup>(Rh-SiO<sub>2</sub>), もしくは 2022 cm<sup>-1</sup>(Rh-TiO<sub>2</sub>)の吸収強度をプロットすると, Fig. 3 に示すように Rh-HY 触媒を除いた他の4つ の触媒は、極大値の温度まで温度の上昇に伴い吸着量 は増加し,極大値以上の温度では減少した.極大値の 温度は Rh-NaY が 220°C, Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 200°C, Rh-SiO<sub>2</sub> が 120℃, Rh-TiO<sub>2</sub> が 120℃ であった. Fig. 3 は 400℃, 4 時間排気処理後一酸化炭素を吸着 させた場合であるが,一酸化炭素吸着前に水素前処理 もしくは酸素前処理を試みたところ同一の触媒では水 素前処理、排気処理の方が酸素前処理よりも低い温度 で一酸化炭素の吸着量が増加した.最もカチオニック な Rh-HY 触媒 の み が 一酸化炭素に還元され 400℃ まで徐々に吸着量が増加すること及び還元処理の方が 吸着量の多いことを考えると、還元状態ほど一酸化炭 素が吸着しやすいことが明らかになった、即ち、ロジ ウムから一酸化炭素への逆供与が大きいほど一酸化炭 1.2





Fig. 3 The adsorption of CO on the supported rhodium catalysts, Wave number of absorbed band, Rh-NaY: 2026 cm<sup>-1</sup>, Rh-HY: 2054 cm<sup>-1</sup>, Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2027 cm<sup>-1</sup>, Rh-SiO<sub>2</sub>: 2026 cm<sup>-1</sup>, Rh-TiO<sub>2</sub>: 2022 cm<sup>-1</sup>



- Fig. 4 The reaction of the twin type adsorbed species with hydrogen or oxygen on the Rh-NaY catalyst
  - a: Thermal desorption of twin adsorbed species
  - b: Reaction of twin adsorbed species with hydrogen
  - c: Reaction of twin adsorbed species with oxygen

素の吸着種が安定するからであろう. ロジウムから 逆供与の大きいと考えられる TiO₂, SiO₂ 担体では 200℃ 付近で一酸化炭素吸着種が消失するのは炭素一 酸素結合が解離し表面が解離炭素に覆われ, 昇温とと もに解離炭素が増え一酸化炭素が吸着しなくなるから



Fig. 5 The reaction of the twin type adsorbed species with hydrogen or oxygen on the Rh-HY catalyst

- a : Thermal desorption of twin adsorbed species
- b: Reaction of twin adsorbxd species with hydrogen
- c: Reaction of twin adsorbed species with oxygen



- Fig. 6 The reaction of the twin type adsorbed species with hydrogen or oxygen on the Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst
  - a: Thermal desorption of twin adsorbed species
  - b: Reaction of twin adsorbed species with hydrogen
  - c: Reaction of twin adsorbed species with oxygen

だと考えられる.

各触媒上の一酸化炭素吸着種の挙動、(1)昇温脱 離、(2)吸着種と水素(20 Torr)の反応、(3)吸着



Fig. 7 The reaction of the twin type adsorbed species with hydrogen or oxygen on the Rh-SiO<sub>2</sub> catalyst

- a : Thermal desorption of twin adsorbed species
- b: Reaction of twin adsorbed species with hydrogen
- c: Reaction of twin adsorbed species with oxygen



- Fig. 8 The reaction of the twin type adsorbed specie with hydrogen or oxygen on the Rh-TiO<sub>2</sub> catalyst
  - a : Thermal desorption of twin adsorbed species
  - b: Reaction of twin adsorbed species with hydrogen
  - c: Reaction of twin adsorbed species with oxygen

種と酸素(20 Torr)との反応を赤外吸収法で調べた 結果を Fig. 4, 5, 6, 7, 8 に示す. Rh-HY 触媒は昇 温脱離,水素,酸素との反応とも非常にお こ り に く く,300℃ 前後まで吸着種が存在する.一酸化炭素吸 着種の安定性に加えて,水素と酸素が Rh-HY 触媒上

では活性化しにくいのではないかと思われる.吸着種 と酸素との反応性は TiO<sub>2</sub>>SiO<sub>2</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>≳NaY>HY で Fig. 3 が示した 極大値の 温度の 序列と 同じであ る.一酸化炭素の吸着種の極大値が低い温度ほど酸化 反応は進みやすいことを示している. 即ち一酸化炭素 が解離しやすい触媒ほど酸化反応が進行しやすい.昇 温脱離による一酸化炭素吸着種の消失傾向と水素との 反応による吸着種の消失傾向は Rh-HY 触媒 ではほ ぼ同じで、Rh-TiO<sub>2</sub> 触媒と Rh-SiO<sub>2</sub> 触媒は昇温脱 離の方が低い温度でおこり、Rh-NaY 触媒と Rh-Al2O3 触媒では 水素との 反応の方が 低い 温度でおこ る. Rh-HY 触媒上の一酸化炭素吸着種は極めて安定 であることが昇温脱離,水素,酸素との反応からわか る.一方,酸素活性はゼオライト担持触媒にはあまり なく、TiO<sub>2</sub> 担持触媒は非常に高い.水素との反応の 方が昇温脱離より低い温度で消失する Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触 媒と Rh--NaY 触媒は高い水素活性を有するものと考 えられる.

## 3.3 一酸化炭素の水素化反応

250°C の常圧反応における活性序列は Fig. 9 (選択 性は全ての一酸化炭素基準で算出した) に示すよう に、HY>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>TiO<sub>2</sub>>NaY>SiO<sub>2</sub> で、CH<sub>4</sub>の選択 性は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>SiO<sub>2</sub>>TiO<sub>2</sub>であった. 一方二酸化炭素 の生成は、TiO<sub>2</sub> $\geq$ SiO<sub>2</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> $\geq$ NaY>HY であっ た. HY 触媒は n-ブタンとブテン類の生成が少なく、 イソブタンの生成が多い. 水素化活性が高いのと同時 に、プロトン酸点が骨格異性化反応に関与しているこ



Fig. 9 Product distribution over the supported rhodium catalysts at 0.1 MPa (523K, H₂/CO=2, W/F=10g-cat•h/mol) Section dioxide

とがわかる. Rh-NaY 及び Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒は生成物 分布が非常に似ている. 即ち Rh-NaY 及び Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では、メタンと二酸化炭素の選択性はとも に両触媒とも凡そ 40 % であり、他にプロピレンと ブ テンの生成が多かった. Rh-TiO<sub>2</sub> と Rh-SiO<sub>2</sub> 触媒 は水素活性が弱く、90 %以上も二酸化炭素が生成し た. また反応後担体上に炭素の沈着が見られる. この ように担体により同じロジウム担持触媒でも活性選択 性が大きく異なることが見い出された.

10気圧での活性序列は TiO<sub>2</sub>>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>NaY>HY >SiO<sub>2</sub> となり、Rh-HY と Rh-SiO<sub>2</sub> 触媒は高圧の方 が活性は低く,両触媒とも一酸化炭素の転化率は1% 以下であり、メタンの選択性は95%以上であった (Fig. 10). いずれの触媒も生成物分布は,常圧では 炭素数が6以下の炭化水素と二酸化炭素だけであった が、一方高圧下では連鎖成長が進み炭素数の多い炭化 水素が生成した. 生成したパラフィンのほとんどが直 鎖状であった. Rh-NaY 触媒ではメタンは 33%,炭 素数2から4までの炭化水素は合わせて42%,5と6 の炭化水素は20%生成し、含酸素化合物は全く生成 しなかった. オレフィンとパラフィンとの比は炭素数 の多いほど多くなり、炭素数4ではその比は0.5であ った. Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒はメタンが 54%, エチレンは 殆ど生成しなかったが、プロピレン、ブテン類はそれ ぞれプロパン、ブタンとほぼ等量生成した. Rh-TiO2 触媒ではシクロヘキサンも生成した. しかし, いずれ



Fig. 10 Product distribution over the supported rhodium catalysts at 1.0 MPa (523K, H₂/CO=2, W/F=10g-cat•h/mol) Stolefin, Store : oxygen-ated compounds, Store : carbon dioxide

の触媒も芳香族は 生成しなかった. Rh-TiO<sub>2</sub>, Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-SiO<sub>2</sub> 触媒 では 含酸素化合物が 生成し, Rh-TiO, 触媒では一酸化炭素当りの選択率7%で, メタノール、エタノール、ブタノールやアセトアルデ ヒド、ブチルアルデヒド、アセトンなどが生成し、特 にエタノール、n-ブチルアルデヒド、n-ブチルアルコ ールの生成が多かった. Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では一酸化炭 素当りの選択率11%で、メタノール、エタノール、 プロパノール, Rh-SiO2 触媒では わずかにエタノー ルのみ生成した.いずれの触媒もエタノールが最も多 い. 一方 HY, NaY 担体では表面上のB酸点により 脱水が促進され、高圧下でも含酸素化合物は生成しな いと考えられる.低級オレフィンの生成が最も著しい のは Rh-TiO<sub>2</sub> 触媒で,炭素数 2 から 4 までの炭化水 素中の70~80%を占める、特にプロピレンの生成が 多い、オレフィン生成は反応温度が高くなるとパラフ ィンになるので減少する. 二酸化炭素の生成は高圧に よりかなり抑制され, Rh-TiO2 触媒以外の触媒では 殆ど生成しなかったが、Rh-TiO2 触媒でも一酸化葉 素当りの選択率は減り、凡そ16%であった.

#### 4. 結 論

1. XPS 法で求めた Rh 3d<sub>5/2</sub> の束縛エネルギー より TiO<sub>2</sub> 担体上のロジウムは0価で HY, NaY, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及び SiO<sub>2</sub> 担体上では1価であった.

2. IR 法より求めた一酸化炭素の吸着種の  $\nu_{co}$  値 は Rh-HY 触媒が最も高波数で Rh-TiO<sub>2</sub> 触媒が最 も低波数であった.したがって触媒から一酸化炭素へ の逆供与は Rh-TiO<sub>2</sub> 触媒が最も大きく, Rh-HY 触 媒が最も小さい.

3. 同一触媒における一酸化炭素は水素還元前処理 及び排気前処理をした方が酸化前処理より吸着しやす い.

4. 5つの触媒のうち,超高圧電子顕微鏡の観察から HY 体上のロジウムが最も高分散であった.

5. 反応圧以外は全て同一条件での常圧と10気圧 の反応を比較すると、一酸化炭素当りの転化率、生成 物分布は大きく異なる. 先ず 転化率は Rh-TiO<sub>2</sub>, Rh-NaY, Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒で増し、Rh-HY, Rh-SiO<sub>2</sub> 触媒では大きく減少した.次にメタンと二酸化炭素の 生成は高圧にすると抑制されるが、一方連鎖成長は進 み、Rh-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Rh-TiO<sub>2</sub>, Rh-SiO<sub>2</sub> 触媒では 含酸素 化合物も生成した.

## 参考文献

- 1) D. L. King, J. A. Cusumano, R. L. Garten: Catal. Rev.-Sci. Eng., 23, 233 (1981)
- 2) 荒井弘通: 有機合成協会誌 40, 1145(1982).
- 3) M. Primet, J. C. Vedrin, , C. Naccache:

J. Mol. Catal., 4, 411 (1978)

- 4) C. W. Garland: J. Chem. Phys., 36, 1094 (1962)
- 5) D. Forster: Inorg. Chem., 8, 2556 (1969)
- 6) Y. Okamoto, N. Ishida, T. Imanaka, S. Teranishi: J. Catal., 58, 82 (1979)

~~~~~